TONER COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

JP2086600C, JP8003657B

Patent Number: JP62184469 Publication date: 1987-08-12

Inventor(s): MATSUI NORIE; others: 03

Applicant(s): FUJI XEROX CO LTD

Application Number: JP19860025747 19860210

Priority Number(s):

IPC Classification: G03G9/08

Equivalents:

FC Classification:

Abstract

PURPOSE: To obtain the titled composition having excellent properties of fluidity, developing and transferring by globurizing a fine powder part using either a dry method of treating it with a hot air or a wet method of using a solvent.

CONSTITUTION: The binding resin is composed of a natural or a synthetic resinous substance such as a rosin, a phenolic resin and polyvinyltoluene, etc., and has a softening point more than a room temp., for example, <=150 deg.C. The coloring agent is exemplified by carbon black and acetoacetic acid aryl amide type pigment. An agent of giving fluidity is exemplified by a long chain fatty acid such as stearic acid, etc. The fine powder part is obtd. by kneading each components constituting the titled toner and grinding, classifying it. And then, the obtd. fine powder part is globurized by means of the drying method of treating it with the hot air or the wet method of using the solvent. Thus, the titled toner having the excellent fluidity, without occurring an electrostatic coagulation, and having the excellent developing and transcribing properties is obtd.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

□ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭62 - 184469

@Int Cl 4

識別記号 庁内整理番号 @公開 昭和62年(1987)8月12日

G 03 G 9/08

7381-2H

②発 明 者

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

トナー組成物及びその製造方法 の発明の名称

到特 顧 昭61-25747

乃 里 恵

23HH 願 昭61(1986)2月10日

松井 79発 明 者 俳

南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業 所内

南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業 所内

の発明 者 松岡 弘高 南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業 南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業

70発 明 者 纮 一

所内

の出 願 人 富士ゼロツクス株式会 汁

東京都港区赤坂3丁目3番5号

加代 理 人 弁理士 大家 邦久

明 和 包

1. 発明の名称

トナー組成物及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

- 1) 結婚樹脂、着色剤及びその他の添加剤で構 成される粉状トナー組成物において、トナー組成 物の微粉部分が球形化されていることを特徴とす るトナー組成物。
- 2)トナー和成物の微粉部分がトナー和成物を 分級処理して得た小粒径部分である特許請求の範 四第1項に記載のトナー組成物。
- 3)做粉部分の粒径が10 μ以下である特許請 状の範囲第1項に記載のトナー組成物。
- 4) 少なくとも微粉部分が流動性付与剤を含有 する特許請求の範囲第1項に記載のトナー組成物。 5) 結着樹脂、着色剤及びその他の添加剤で構
- 成される粉状トナー組成物を、所定の粒径にて小 粒径部と大粒径部分とに分級し、小粒径部分のト ナー組成物を球形化処理した後、その小粒径部分 のトナー組成物を前記大粒径部分のトナー組成物

と混合することを特徴とするトナー組成物の製造 方法。

- 6) さらに小粒径部分に流動性付与削を含有さ せる工程を含む特許請求の範囲第5項に記載のト ナー組成物の製造方法。
- 3、発明の詳細な説明
 - [産業上の利用分野]

本発明は、電気的潜像や磁気的潜像等の可視 化、あるいは潜像形成を行う事なく、直接電気信 母等に対応した画像の形成に使用するトナー組成 物及びその製造方法に関する。

「従来の技術]

電気的勘像の形成法は従来周知であり、例え は電子定直法においては、通常光道電体層を搭電 させた後、原稿に基いた光像を照射し、光照射部 分の静電荷を減少または消滅させて静電潜像を形 成する。

次いで、この潜像をトナーと呼ばれる現像剤で 現像する。周知の如く、現像剤は湿式現像法と乾 式現像法に大別できるが、前者は臭気、収扱い性、 安全性等に問題があり、近年、乾式現像法が主流となっている。

乾式現像法に関しては、各種の材料、方法が提案されているが、一般に現像剤の構成に軽いて、 一成分現像法と二成分現像法の2種類に分類する ことが多い。一成分現像法とは、画像形成を基本 的にトナー粒子のみで行うものであり、また二成 分現像法とはキャリアとトナーからなる現像剤を 用いて画像形成を行うものである。

[発明が解決しょうとする問題点]

従来の一成分現像剤、二成分現像剤料、トナ 一の平均粒径はほぼ10~20 以程度であり、分 扱等により微粉部分を比較的少なくした粒度分布 を有するものが用いられている。

これは、たとえば二成分現像剤の場合、トナー中の微粉が多いとキャリアがトナーにより汚染され現像剤の劣化が早くなること、キャリアとトナーの混合性が悪く動質にムラが発生しやすいこと、彼粉トナーは帯電量が不安定で、キャリアから遊戯しやすく、現像機だけでなく、投写機内部を貯

以下の微粉を多く含む粒度分布の広いトナーを使用して、画質を改善することは実際上極めて困難であった。

このようにトナーの微粉化は有効な手段である ことが知られているにもかかわらず、実施されて いないのが実情である。

従って、本発明の目的は、微粉成分を多く含有し、粉体流動性に優れたトナー組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、環境及び軽時変化に対し て安定した画質を提供できるトナー組成物を提供 することにある。

本発明の他の目的は、長時間使用後も複写機内部を汚染しないトナー組成物を提供することにある。

本発明の他の目的ほどの様な現像、転写、クリ

染する原因となること、トナーによって可視化された像を低等へ転写した後、感光体に残留したトナーを腕去する工程において、微粉が除去されにく、感光体を汚染し、画質を低下させると同時に、感光体の寿命も短くすることなど多くの欠点があることによる。

また、一成分現像剤の場合でも、微粉が多いと 現像機のトナー留りから現像スリープ上へのトナ 一の限送性が悪く、さらにスリープ上でのトナー 切の形成性も劣ることから現像性が若しく低下す る。この外にも複写機内及び感光体の汚染等、二 成分現像剤と同様の欠点を有していた。

原稿に忠実な、高解像度のモノクロ複写画像や 色再現性の良好なピクトリアルカラー複写画像を 得るためには、基本的にはトナー粒子の粒径を小 さくすれば良いことは周知である。

しかしながら、前述のように強勢トナーは取扱いが難しく、さらにトナーの特性に対して微勢トナーが及ぼす影響は大きく、平均粒径が小さなトナー、あるいは平均粒度は大きくても粒径5 μ m

ーニング、定着プロセスに対しても良好かつ安定 した画像を形成成しうるトナー組成物を提供する ことにある。

本発明の更に他の目的は前記トナー組成物の製造方法を提供することにある。

[問題点を解決するための手段]

本発明者等は鋭意研究を握ねた結果、トナー 組成物の小粒怪部分が球形化処理され、更に必要 により流動性付与剤を含有するトナーにより前記 の目的が達成されることを見出し本発明を完成し

すなわち、トナー組成物の微粉部分を球形化することによりキャリアとの接触が均一になり、トナー表面上の帯電も形状に依存せず均一かつ安定となる。このため、現像性の向上が計られ、さらには避削トナーが減少することになるので複写版内部の汚れも減少する。

また、一成分磁性トナーにおいては、微粉トナーから磁性粉の脱離が発生しやすいが球形化により、磁性粉が内部にとり込まれやすくなり、磁性

粉の露出が抑えられ、磁性粉の脱離も防止できる ので耐質汚れ等の欠陥も減少する。

更に、定着性と製造性、特に粉砕性を向上させ るため、従来比較的分子類の小さい樹脂を用いた り、分子服分布が広く、低分子の成分をかなり含 有する樹脂を用いたトナーも製造されているが、 退線、粉砕により得られたトナーには、微粉トナ ーが比較的多く含有されているため、これを分級 によりとり除いていた。また微粉トナーには粘着 性の強い低分子環成分が多く含有されている場合 が多く、不定形の微粉トナーを多く含有するトナ ーを用いると感光体へのトナー付着が発生しやす かった。しかし微粉トナーを球形化し、流動性付 与割を添加することによって、これらの問頭はす べて解決される。これは形状が球形になることに より感光体との接触面積が減少すると共に、流動 性付与剤の効果もあって流動性がかなり向上する ために、固着防止ができるようになることによる。 この様に、微粉の欠点であった種々の問題点を

微粉部分を球形化することと流動性付与剤の含有

により解決したために、微粉を使うことが初めて 可能となった。これにより組線、細点等の解像性 が向上し、原稿に忠実な複写画像を得ることがで きる。

また、カラー原稿についても原布に忠実にトナ が現像されるようになり、避色による色再現性 も向上するようになった。*

本発明のトナー組成物に用いられる結婚樹脂は 特に限定されないが、基本的には天然及び合成の 樹脂状物質で軟化点が室温以上、約150℃以下 のものが選ばれる。特に種々の目的により二種以 上の樹脂を混合して用いても良い。

結着樹脂としては、例えばピニルトルエン、α - メチルスチレン、クロルスチレン、アミノスチ レン等のスチレン及びその誘導体、置換体の単独 **重合体や共型合体:メチルメタクリレート、エチ** ルメタクリレート、プチルメタクリレート等のメ タクリル酸エステル類及びメタクリル酸、メチル アクリレート、エチルアクリレート、プチルアク リレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の

アクリル酸エステル類及びアクリル酸、プタジェ ン、イソプレン等のジェン類、アクリロニトリル、 ビニルエーテル類、マレイン酸及びマレイン酸エ ステル類、無水マレイン酸、塩化ビニル、酢酸ビ ニル等のビニル系単単体の単独或いは他の単層体 との共乗合体、エチレン、プロピレン等のオレツ ィン系単層体の単独もしくは共振合体:ポリエス テル、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、 ポリカーボネート、シリコーン系樹脂、フッ素系 樹脂、フェノール樹脂、石油樹脂、ロジン及び誘 導体;合成及び天然のワックス状物質;等を単独 もしくは混合した形で用いることが出来る。

良好なカラー再現を得るためには、結餡倒脂と して数平均分子量(Mn)が約1000以下の 結為樹脂成分を含有することが望ましい。遊戯平 均分子量(MW)は、画像形成システムとして採 用される定着方式や現像剤を繰返し使用する際の 安定性等の観点から決められる。

トナーの力学強度を高めたり、ヒートロール定 希腊の定義温度許容幅を広げたりすることが望ま れる場合は、重像平均分子量(Mw)が約100 〇〇〇以上の高分子量樹脂成分や架橋樹脂成分を トナー結婚樹脂成分として含有させるのが良い。 なお、前記架橋樹脂の架橋結合は、必ずしも共 有結合ではなく、イオン結合やその他の2次結合 であってもよい。

共和合体を結婚樹脂として用いる場合、その共 取合体はランダム共重合体の外、用途に合わせて、 交互共重合体、グラフト共重合体、プロック共重 合体、相互個入型共産合体等の共重合体様式を適 官選択して用いる。また、2種以上の結智樹脂成 分を混合して用いる場合は、溶融混合、溶液混合、 エマルジョン混合等の機械的混合の外、結着樹脂。 成分の製造時に共存重合、多段重合法等で混合し てもよい。

また、帯電制御剤を添加してもよい。

正帯電性制御剤の場合は、四級アンモニウム塩 その他、思想性、電子供与性の有機物質、負帯電 極制御削の場合は、含金鳳染料等の金属キレート 類、酸性もしくは電子吸引性の有機物質質を用い ることが出来る。この外、金属酸化物等の無限粒子や前記有機物質で表面を処理した無機物質を用いてもよい。これら沿部制御別はトナー結る樹脂中に緩加混合して们いてもよく、またトナー粒子表面に付整させた形で用いてもよい。

結着樹脂成分自体で祝酒制御を行う場合、正祝電便を付与する際には、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、2ービニルピリジン、4ービニルピリジン等の電子供与性単菌体成分を含む結着樹脂を用いる場合には、アミンの部分を四級アンモニウム塩化してもよい。

また、負帯電極を結婚樹脂成分に付与する場合 は、メタクリル酸、アクリル酸、ケイ皮酸、無水 マレイン酸、ビニルスルホン酸や含フッ素アクリ レート、含フッ素メタクリレート等の電子吸引性 単型体成分を含む結婚側所を用いればよい。酸系 の単晶体を用いる場合も対力チオンを付加し、塩 (協治を取らせてもよい。

酸アリールアミド系ジスアゾ質肌料、C. I. Solvent Yellow19、周77、同79、C. I. Disperse Yellow164等の質額料、C. I. Pigment Red 48、同49:1、同53:1、同57:1、同81、同122、同5等の赤もしくは紅灯、C. I. Solvent Red 49、同52、同58、同8等の赤系質料、C. I. Pigment Biue15:3等原プタロシアニン及びその誘導体、変性体等の背系染質料、C. I. Pigment Green7、周36(フタロシアニンクソーン)等の緑色原料などの有機染質料である。

これら染動料は単独で用いても、2 種以上を混合して用いてもよい。また、これら染顔料表面を 界面活性別、シランカップリング剤等のカップリ ング剤、高分子材料で処理したものや高分子染料 あるいは高分子グラフト類料を用いてもよい。

更にまた、本発明のトナー組成物においてはトナー粒子の流動性、帯電性、現像性、転写性、保

一般に着色刺として用いる染顔料はトナーの初宿性に大きな影響を及ぼすので本発明における前途の有限限利も、顔料粒子表而を貼せ者からトナー中に抵加してもよい。更にまた、固体電解質、電荷移動類体、酸化スズ等の金低酸化物等の導電体、半導体、或いは強誘電体、鍵性体等を抵加して、トナーの電気的性質を制御することができる。

この外、トナー中には体質顕科、機械状物質の様な補強充填削、熱特性及び力学特性調解削、防腐剤、整化防止削、消臭剤、見危剤、配型剤、枯着剤等の必要に応じて蒸加かいられる物色剤は、例えばカーボンプラック、オイルプラック、ニグロシン等の黒色系染顕料、C. I. PIgment Yellow1、周3、周74、周97、同類類はフェントエロー系)、C. I. Pigment (ファストエロー系)、C. I. 14等のアセト的

存安定性を一面改善するために、或いは光珠電休 表面へのトナーのフィルミングを防止し、トナー のクリーニング性を向上させるために、トナー 拉 そと共に混合して使用する流動性付与剤を外部 怒 加剤として引用しても良い。

流動性付与削としては、本発明の目的には粒径 約10mμ~100mμ程度の微粒子が都合よい。 トナーへの添加量は O. O5~10重量%、好ましくは O. 1~3重量%が適当である。

本発明によるトナー組成物は以下のようにして 製造される。

トナー組成物を構成する各成分を混鞭、粉砕して形定の粒底のトナーとする。なお、トナーの平均粒度及び粒度分布は従来のトナーと同様でもよいが、面質の改善の点からは平均粒度 d 50 が 2 0 ん に以下のトナーが望ましい。特に平均粒度 d 50 が 約5 μ m か ら 約1 5 μ m で あり、粒度 2 5 μ m 以上の租粉トナーの含有率が約1 0 %以下、粒度 5 μ m 以下の散粉トナーが約8 %以上の粒度分布 を いトナーが初しい。

次いで所定の粒径で、すなわち5μπ、好ましくは10μπで分級して粗粉部分と微粉部分とに分りる。

次に微粉部分を球形化処理する。

球形化の方法としては、熱風で処理する乾式法、 溶剤を使用する湿式法のいずれでもよい。

また、統動性付与剤は熱風処理する前に付着させておいて、熱風で球形化と同時に固着させても良い。

さらに超微粉や粗大粒子を除去する必要がある 場合は、熱風処理する前でも後でも、またはその 両方で分級を行なうことができる。

[発明の効果]

前述の様な構成を有する本発明のトナー相成物は静電凝集を起したりすることなく、旋動性に健れ、現像、転写性共に良俗のは健良く、非難吸吸の地汚れ、トナー飛放等の現象も、ほとんど観察されない。また、正転像、反転像、どちらでも良好な西側が得られ、光導電体の機類に対しても特に選択性は認められない。更に、トナーを反復使たことも問質は安定であり、軽時変化は観察されない。

なお、本発明のトナー組成物は必ずしも一種の トナーのみで構成する必要はなく、二種以上のト ナーの混合物としても使用することができる。又 乾式法では、分級した微分粒子が互に凝集しないような一次粒子の状態で熱風中に分散して吹き込んで課形化する。

また、粉砕後分散せずに無限処理することも可能であり、この場合も材料の僅類、粒度、一次粒子への分散、さらに処理条件を選択することによい、特定の粒を以下の微粉が分のみを選択的に以形化することができる。このように熱処理に添り以形化する方法が簡便かつ汚染も少なく好が、この外、湿式スプレイドライ法、乳化型合法、製剤理合法、、入放量合法等の方法でトナーを球形化してもよい。

なお、本発明でいう球形化とは必ずしも粒子表面が平滑な真球を意味するものではなく、見出上球形であればよく、トナー粒子表面に、他めて微小な四凸を有していてもさしつかえない。

所望により添加される放動性付与剤は、熱風処 理等により球形化した微粉部分に対してのみ添加 してもよく、またトナー全てに混合添加しても良

キャリア粒子と組合せて二成分現像剤として、使 附することもできる。

又、トナー中に磁性粉を選入し、磁性トナーと して用いる場合は電気的潜像の外、磁気的潜像や その他磁気信利に対応して、現像を行うことも可 能である。

[実施例]

以下に本発明を比較例及び実施例により説明 するが、もちろん本発明は、これらの例によって 限定されるものではない。

实施例1

ポリエステル樹脂

アラックパールスし) 7 重 印 記 を 7 0 ~ 9 0 $^{\circ}$ で 7 分間 溶 触 張 練 し、 冷 却 长 粉 砕 して 平均粒度 $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ 9 $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ 7 $^{\circ}$ $^{\circ}$

級した。歯粉トナーのみを一次粒子に分散した状 **偲で吹き込み、トナーと熱風がぶつかる箇所での** 湿度が約180℃になるように調整した熱風にあ てて、球形の微粉トナーとした。この球形化処理 された微粉トナーに約80重度%の利合で、先に 分級した粗粉と混合した後、シリカの微粉末と1 運動%混合付着させて、トナーとした。このトナ - の粒度分布は分級する前とほとんど同じであっ た。また粉体圧縮率をパウダーテスター(柳川鉄 工所社製)にて測定したところ35%を示した。 さらに、このトナーを平均粒径80μπの球状 フェライト粉とトナー濃度が3項量%になるよう に混合して現像剤とした。プローオフ法にて、ト ナーの帯電量を測定したところ-13 µc /gで あった。この現像剤を用いて富士ゼロックス株式 会社製2300複写機で耐質を評価したところ、 網点再現では175線を再現し、線再現では16 ラインペアノmmまで再現できた、さらに1万枚後 も解像度の低下はなく、地汚れもない画質が得ら れ、複写機内部の汚れもほとんどなかった。

実施例2

スチレンープチルメタクリレート共重合体 (数平均分子量約7000) 93度量部 カーボンフプラック 5度混部

ニグロシン 2 類面部 をローター回転型退機機で 1 〇分間溶脱電機 し、 冷却板 的 砕し、 平均 整径 1 2 μ πの トナーを 付た。 2 5 μ π 以上の 制 的 は 5 延 最 % で あ り 、 か つ 5 ル π 以下の 做 的 は 1 〇 延 優 % で あ っ た。 この トナーを 実施例 1 と同様の 方 法に て 分 板 し た の ち 数 物 を 配 風 に て 球形 化 型 埋 し 、 た に 分 板 し た 和 的 を 路 合 け 君 さ せ て トナーと し た。 粉 体 圧 縮 率 を 測 定 した ところ 3 3 % を 示した。

さらに、平均粒径80μmのフッ素樹脂をコートした球状フェライトとトナー濃度が3頭単部になるように混合し現象剤とした。

トナーの帯電量は+16 µc / gであった。この現像剤を富士ゼロックス株式会社製2300 複 電源を改良し、負帯管性の有機感光体を用いた砂 tt. 10 191 1

実施例1と同じ租成の成分を混雑、粉砕板、 間様の粒度分布を有するトナー粒子を得た。分級 及び球形化処理は行なわず、シリカの微粉末を1 単層外限合付数させてトナーとした。

実施例1と間様の方法にて、粉体圧縮準を測定したところ、48%を示し、見掛上の微動性も得った感じで良くなかった。

さらに、このトナーを平均紋様80 U M n の球状フェライトとトナー酸度が3 重風%になるように配合して、現像刺とした。 プローオフ法にてトナーの枡郡 国を調定したところ、一11 U c / g であった。

この現像剤を用いて富士ゼロックス株式会社製2300被写版で面質を評価したところ、現像剤の洗動性が悪く、酸度ムラがあり、転写性もあまり良くないため、面質全体の濃度も低かった。さらにトナーを結結した場合も、キャリアの球状フェライト粒子との配合性が悪く、約2000枚頃から濃度低下の微しい面質どなった。

写機にて顧賞を評価したところ、構点再現では 175線を再現し、線再現では16ラインペア/ mmまで再現し、原Ğに忠実な画像であった。

比較例2

実施例2と同様の組成の成分を溶融起験した 後、冷却粉砕後、分数し、平均粒径が13μπ、 25μπ以上の組粉が7里量%、5μπ以下の微 粉5重量%の粒度分布を有するトナーを得た。

このトナーにアミン系処理シリカの倹約末を1 重量%混合付着させて粉体圧縮率を測定したところ39%を示した。

このトナーを平均粒径80人がの球状フェライトとトナー菌皮が3限型%になるように配合して、 現像刺とした。トナー帯電瓜をプローオフ放にで 棚穿したところ+124C/9であった。

この現役制を富士ゼロックス株式会社製230 〇 根写概を改良し、負帯電性の有機感光体を用い た複写機で画質評価したところ、線可収、相应時 現性共、従来の現役制と同程度で、あまり解像力 は迷くなかった。

実施例3

実施例1と同様の租成の成分をローター回転型設設で10分間溶散距極し、冷却後、粉砕し、平均粒性 050が7・2 μπ、25 μπ以上の租粉が1望重%以下、5 μπ以下の微粉が40重量%のトナー数子を得た。

このトナーをカットポイント5 ムルとして、別カ式分級版にて微粉と相粉とに分級した。微粉トナーのみを一次粒子に分散した状態で吹き込み、トナーと熱風がぶつかる箇所での温度が約18 0 份でたるように調整し熱風に当てて、球形の機物トナーとした。この球形化処理された微粉トナー

50重量部に対して、先に分級して得た粗勢を 50重量部混合した後、シリカの微勢末を1. 2 重量%混合付着させて、トナーとした。粉体圧 縮率は37%を示した。

さらに、このトナーを平均粒径8 O μ m の球状フェライト粉とトナー数度が3 重圓%になるように混合して現象剤とした。

プローオフ法にてトナーの帯電量を測定したと

と同じ方法にて球形化処理した。シリカの微粉末を1.2重量%混合付着させてトナーとした粉体 圧縮率は29%を示し、流動性は見掛上非常に良かった。

代理人弁理士(8108)大 家 邦 久僅



ころ、一14 μc /g であった。この現像刺を富士ゼロックス株式会社製2300接写機で画質評価したところ構点再現では175線を再現し、線 専現では16ラインペア/mまで再現し、原係に 忠実な画像であった。

比較例3

実施例1と同様の組成の成分を溶融混雑し、 冷却的砕後、実施例3と回様の粒径のトナーを得 た。球形化処理をせず、シリカの機動表を1.2 重量%と合付着させて粉体圧縮率を割定したとこ 349%と示した。また、見掛上の微動性も実施 例3より劣った。

比較例 4

実施例3と同様にして得た平均粒径7.2 µ111のトナー粒子を分級せず、全粒子を実施例3